

# СПЕКТРОСКОПИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ



Л. Г. ПИКУЛИК, В. А. ЯКОВЕНКО, М. Я. КОСТКО

## **СПЕКТРАЛЬНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ СВОБОДНЫХ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ**

Академик А. Н. Севченко уделял большое внимание развитию научного приборостроения. По его инициативе в Институте физики АН БССР был создан уникальный по тем временам фазовый флуорометр – прибор, позволяющий измерять время жизни возбужденного состояния люминесцирующих молекул в интервале  $0,1 \div 10$  нс. На этой аппаратуре впервые в мировой практике были проведены приоритетные исследования биологически важных соединений – ароматических аминокислот, определяющих флуоресцентную способность белковых молекул, а также ряда их самих [1–3].

В дальнейшем по предложению А. Н. Севченко было начато систематическое изучение длительности возбужденного состояния органических молекул в газовой фазе. Важность такого исследования заключалась в практической полном отсутствии экспериментальных данных по этому важному вопросу, что отмечено в монографии Н. А. Борисевича [4]. В большой совокупности опытных фактов и обнаруженных закономерностей энергетических характеристик флуоресценции фталимидов в газовой фазе отсутствие параметра длительности возбужденного состояния не давало возможности прямых количественных оценок различных процессов преобразования световой энергии в молекулах. Выяснению их посвящены работы [5–13]. В общем плане изучены прежде всего спектральные закономерности длительности свечения, практически не исследованные до начала упомянутых работ. Измерена средняя длительность свечения  $\tau$  в зависимости от частоты возбуждающего света  $\nu$ , в пределах основных полос поглощения при разных температурах  $T$ . Проведено сопоставление длительности свечения  $\tau$  и квантового выхода флуоресценции  $\gamma$  и установлена их пропорциональность при изменении как частоты возбуждающего света  $\nu$  (рис. 1), так и температуры  $T$  [5]. Этот вывод не только экспериментально обосновал все известные в литературе суждения относительно такой закономерности, но и позволил провести прямые расчеты ряда характеристик молекул. На основании данных по зависимости  $\tau = f(\nu)$  и  $\tau = \varphi(T)$  по методу Б. С. Непорента рассчитаны колебательные теплоемкости фталимидов. Они хорошо согласуются со значениями, взятыми из литературных данных и полученными другими методами. Подтверждена эквивалентность оптического и термического способов изменения запаса колебательной энергии возбужденных молекул. Определены энергии активации безызлучательных переходов  $E_a$ , и показана их независимость от запаса колебательной энергии [9, 10].

Проведено исследование зависимости длительности свечения разреженных паров при антистоксовом возбуждении. Выяснено, что у всех соединений длительность возбужденного состояния в антистоксовой области не изменяется с частотой возбуждающего излучения, а температурное поведение  $\tau$  такое же, как и в прилегающей стоксовой области.

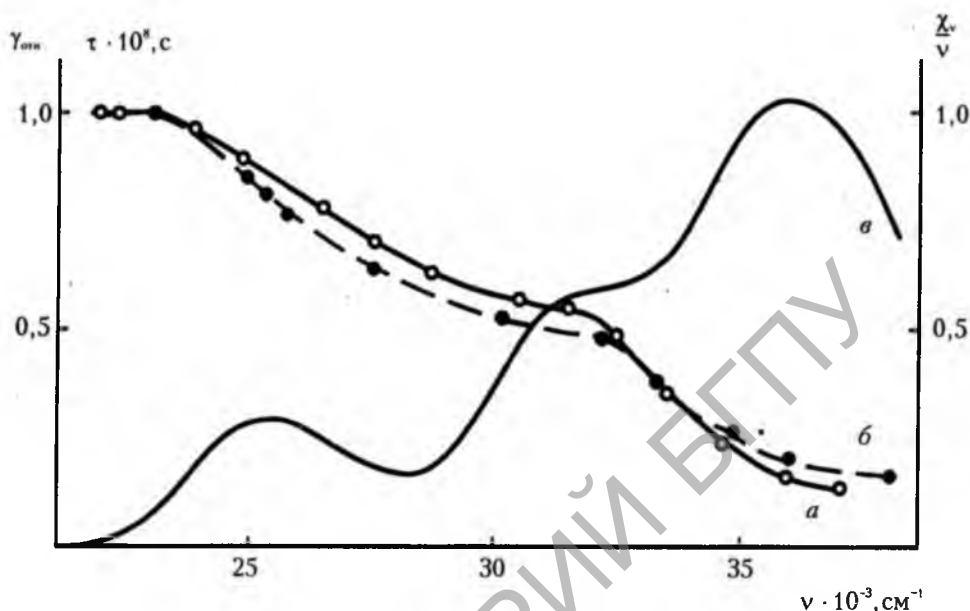


Рис. 1. Зависимость длительности возбужденного состояния  $\tau$  (а) относительно квантового выхода  $\gamma_{\text{отн}}$  (б) от частоты возбуждающего света и спектр поглощения паров  $\frac{\gamma}{v}$  (в) 3-дифениламино-N-метилфталимида ( $T = 513$  К, упругость паров задается температурой  $T = 473$  К)

Таким образом, как в парах, так и в растворах при антистоксовом возбуждении тождественных центров свечения падения длительности свечения и выхода флуоресценции не наблюдается. Постоянство  $\tau$  и  $\gamma$  в любой области возбуждения, вероятно, носит характер общей закономерности [11].

В работах [12, 13] детально описана впервые обнаруженная и исследованная зависимость длительности свечения по спектру флуоресценции  $\tau = f(\nu_{\text{фл}})$  разреженных паров сложных молекул на примере производных фталимида. Изучение ее проведено в широком диапазоне температур, упругостей паров и давлений посторонних газов при различных длинах волн возбуждающего света. Обнаружено, что длительность возбужденного состояния средней части полосы испускания сохраняет постоянное значение, в то время как по краям полосы наблюдается уменьшение длительности свечения.

Как показывает анализ временных характеристик возбужденных молекул в газовой фазе, среднее время жизни возбужденных молекул, испускающих в условиях стационарного режима флуоресценцию частоты  $\nu_{\text{фл}}$  (измеряемое флуорометрически), является величиной, полученной из отдельных  $\tau(E + h\nu_{\text{в}})$  каждого уровня усреднением по распределению высвечивающих молекул. Если  $\tau(E + h\nu_{\text{в}})$  сильно зависит от энергии соответствующего состояния  $E + h\nu_{\text{в}}$ , то любое изменение распределения испускающих свет молекул по энергиям приведет к непостоянству  $\tau(\nu_{\text{фл}})$ . Соответствующее анали-

тическое выражение показывает, что такой же эффект вызывается вариацией температуры, частоты возбуждающего излучения  $\nu_v$ , а также изменением частоты флуоресценции  $\nu_{fl}$ , в которой определяется длительность свечения. В итоге уменьшение  $\tau(\nu_{fl})$  на крыльях спектра флуоресценции с ростом высоты колебательного уровня обусловлено возрастанием вероятностей излучательных переходов  $A(E + h\nu_v, \nu_{fl})$  с испусканием более высокочастотного кванта света. На основании экспериментальных результатов установлено, что рост этих вероятностей замедляется с увеличением энергии уровня.

Из сопоставления аналитических выражений для среднего уровня жизни возбужденных молекул  $\tau(\nu_{fl})$  и средней эффективной энергии молекул  $E_{эф}$ , покидающих возбужденное состояние с испусканием флуоресценции частоты  $\nu_{fl}$ , следует, что зависимости микроскопических величин  $\tau(E + h\nu_v)$  и  $E + h\nu_v$  наиболее соответствуют зависимостям макровеличин  $\tau(\nu_{fl})$  и  $E_{эф}$ , так как последние получаются усреднением по заданному распределению приведенных микровеличин. Анализ параметров, определяющих эти характеристики флуоресценции, дает основание считать, что  $\tau(\nu_{fl})$  и  $E_{эф}$  должны быть зеркально симметричны по приращениям с некоторой константой пропорциональности. Сопоставление экспериментальной зависимости  $\tau(\nu_{fl})$  и  $E_{эф}$  показало, что зеркальность действительно имеет место (рис. 2).

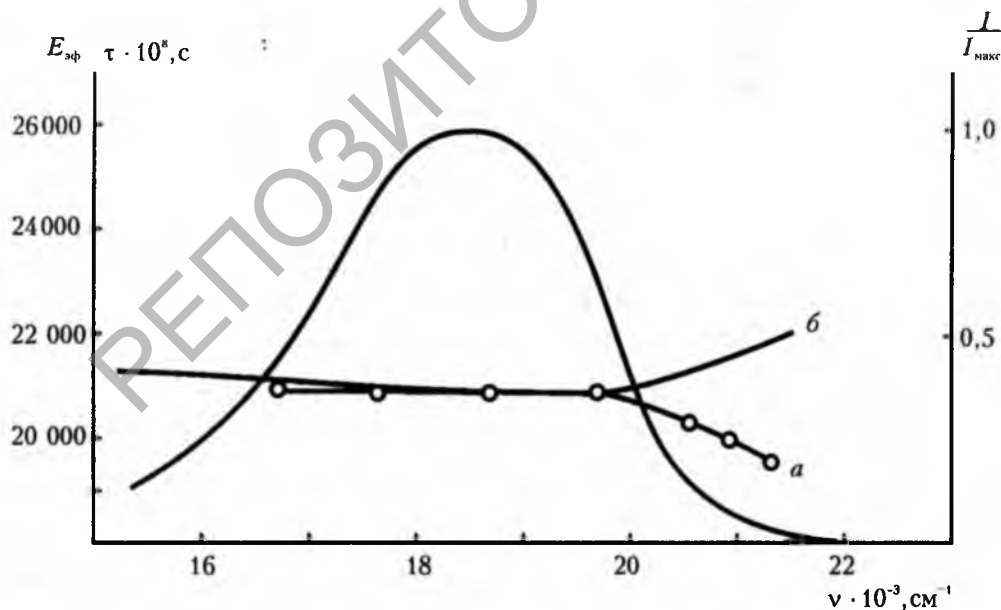


Рис. 2. Сопоставление зависимости длительности свечения  $\tau$  по спектру флуоресценции (а) со спектральной зависимостью средней эффективной энергии испускающих молекул  $E_{эф}$  (кривая б из работы [4]) у 3,6-тетраметилдиаминофталимида:  
 $\lambda_{возб} = 436$  нм, температура паров  $255^\circ\text{C}$

Изучено влияние посторонних газов и собственной упругости паров на изменение  $\tau$  от  $\nu_{\text{фл}}$   $\tau = f(\nu_{\text{фл}})$ . Установлено, что с возрастанием давления постороннего газа или концентрации собственных молекул наблюдается «выравнивание» кривой  $\tau(\nu_{\text{фл}})$ , в результате чего длительность свечения становится постоянной для всех частот в спектре флуоресценции [12, 13]. Это явление обусловлено процессами передачи части избытка колебательной энергии от высокоэнергетических возбужденных молекул, испускающих края спектра флуоресценции, молекулам постороннего газа или невозбужденным молекулам. Одновременно с этим процессом происходит перемешивание возбужденных молекул по состояниям, в результате чего теряется их энергетическая индивидуальность. В разреженных парах каждое такое состояние дает свой специфический характер затухания в различных частях спектра, так как обладает изоэнергетичностью до испускания. При добавлении посторонних газов или в результате избыточного собственного давления изоэнергетичность нарушается. Молекула за время жизни в возбужденном состоянии успевает многократно изменить свою энергию, и независимо от уровня, с которого в конце концов происходит испускание, ее энергетическая характеристика будет отвечать усредненной в равновесном состоянии. При этом должно наблюдаться постоянство средней длительности флуоресценции для всех частот спектра испускания.

Влияние посторонних газов и собственной упругости паров на среднюю длительность возбужденного состояния по всей полосе флуоресценции паров сложных молекул описано в [6–8]. Известно, что при исследовании разреженных паров влияние внешних воздействий на возбуждение молекулы сведено до минимума, благодаря чему процессы, протекающие в возбужденном состоянии, можно изучать практически в «чистом» виде. С другой стороны, путем добавления посторонних газов можно в известных пределах задавать различную степень внешнего влияния на флуоресцирующие молекулы. Изучение влияния посторонних газов и собственной упругости паров на временные характеристики свечения паров имеет существенное значение в выяснении механизма передачи колебательной энергии при столкновениях молекул и позволяет исследовать изменение свойств флуоресцирующих молекул при постепенном переходе от разреженных паров вплоть до жидкого состояния.

В работах [6, 8] изучена кинетика влияния посторонних химических неактивных газов на зависимость средней длительности свечения по всей полосе флуоресценции от частоты возбуждающего света  $\tau = f(\nu_{\text{в}})$  у производных фталимида. В качестве добавок использовались пентан, гелий, неон, аргон.

Выяснено, что значительные абсолютные изменения средней длительности свечения по всей полосе флуоресценции от частоты возбуждающего света при действии посторонних газов также связаны с обменом колебательной энергией между молекулами. Эти закономерности вызваны процессами лабилизации возбужденных молекул в результате столкновения (уменьшение длительности свечения при увеличении давления посторонних газов для области частот возбуждения  $\nu_{\text{в}} < \nu_{\text{инв}}$ ), а также стабилизации (возрастание

длительности свечения при увеличении давления посторонних газов для области частот возбуждения  $\nu_b > \nu_{\text{инв}}$ ). Рис. 3 иллюстрирует эту зависимость, которая возникает при давлении гелия более 65 мм рт. ст. При меньших давлениях кривые, обозначенные индексами б, в, г, д на рис. 3, в пределах ошибки эксперимента совпадают. Так, у 3,6-тетраметилдиаминофталимида наряду с возрастанием  $\tau$  на коротковолновом участке возбуждения наблюдается уменьшение длительности возбужденного состояния на длинноволновом участке. Причем переход от возрастания к уменьшению происходит при определенной частоте возбуждения, равной  $22\,940\text{ см}^{-1}$  ( $\lambda_b = 436\text{ нм}$ ). Положение ее не зависит от температуры и рода постороннего газа и совпадает со значением частоты инверсии, определенной в работе [4] по влиянию посторонних газов на квантовый выход флуоресценции. Механизм обнаруженного явления такой же, как и в случае усиления или ослабления флуоресценции посторонними газами, и объясняется столкновениями между молекулами [4].

Известно [4], что в случае разреженных паров температурное равновесие молекул в возбужденном состоянии установиться не успевает. В результате при возбуждении частотой  $\nu_b < \nu_{\text{инв}}$  молекулы в верхнем электронном состоянии попадают на уровень, расположенный ниже уровня, соответствующего среднему равновесному запасу колебательной энергии; при возбуж-

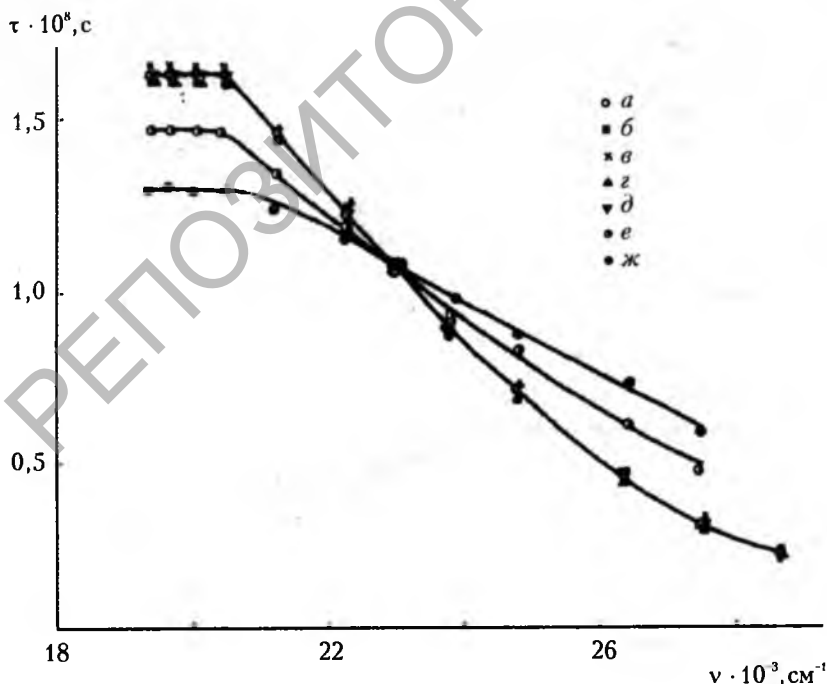


Рис. 3. Зависимость  $\tau_b = f(\nu_b)$  у 3,6-тетраметилдиаминофталимида при давлении гелия (мм рт. ст.):

а – без гелия; б – 0,67; в – 8,2; г – 31; д – 65; е – 163; ж – 327.

Температура паров  $205^\circ\text{C}$ . Упругость паров  $5,3 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст.

дении частотой  $\nu_{\text{в}} > \nu_{\text{инв}}$  молекулы будут иметь энергию, большую среднего значения. При столкновении с молекулами посторонних газов в первом случае происходит передача колебательной энергии от них к флуоресцирующим молекулам, в результате чего последние увеличивают свой средний запас колебательной энергии. При этом растет вероятность безызлучательных переходов  $d(E^*)$  и, следовательно, длительность возбужденного состояния падает. Средние вероятности излучательных переходов  $A(E^*)$  для исследуемых веществ, как известно, не изменяются. Во втором случае возбужденные молекулы в результате столкновений понижают свой средний запас колебательной энергии, что сопровождается уменьшением вероятности безызлучательных переходов, и, следовательно, происходит возрастание длительности возбужденного состояния. При воздействии частотой, равной инверсионной, средний запас колебательной энергии молекул будет соответствовать равновесному значению для данной температуры и посторонние газы в результате столкновений не могут изменить длительности возбужденного состояния. Таким образом, на основании изучения флуориметрическим методом процессов обмена колебательной энергией между молекулами (стабилизации и лабилизации) возможно непосредственное определение частоты инверсии, оцениваемой обычно на основании ряда трудоемких экспериментов.

Исследовано влияние собственной упругости паров на среднюю длительность возбужденного состояния производных фталимида при различных частотах возбуждающего света [6]. На рис. 4 представлена такая зависимость для 3,6-тетраметилдиаминофталимида при различных упругостях паров. Концентрация молекул в данном случае варьировалась в широких пределах (почти на 3 порядка). Оказалось, что длительность возбужденно-

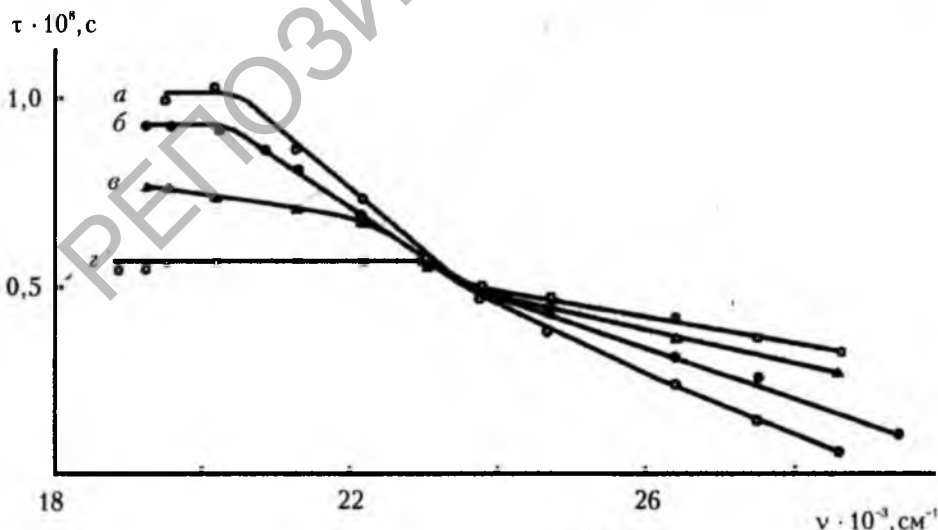


Рис. 4. Зависимость  $\tau = f(\nu_{\text{в}})$  у 3,6-тетраметилдиаминофталимида при упругостях паров (мм рт. ст.):

$a - 3,7 \cdot 10^{-2}$ ;  $б - 0,28$ ;  $в - 1,3$ ;  $г - 31,7$ . Температура паров  $285^\circ\text{C}$



го состояния у этого вещества до давления  $\sim 4 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. не зависит в пределах ошибки измерений от собственной упругости паров. Однако, как видно из рисунка, уже при таких сравнительно небольших упругостях, как 0,28 мм рт. ст., это постоянство нарушается. На длинноволновом участке возбуждения  $\tau$  уменьшается, на коротковолновом – возрастает. Эффект усиливается по мере увеличения концентрации паров, т. е. наблюдается тенденция к выравниванию кривой зависимости  $\tau = f(\nu_0)$  относительно некоторой области частот возбуждения. Таким образом, в спектре возбуждения наблюдается небольшая область вблизи  $\lambda_0 = 436$  нм, в которой происходит переход от уменьшения к возрастанию  $\tau$ . Положение соответствующей частоты в спектре возбуждения не изменяется от температуры и совпадает с частотой инверсии, наблюдаемой при исследовании влияния посторонних газов на выход флуоресценции [4]. Механизм обнаруженного явления такой же, как и в случае усиления и ослабления флуоресценции посторонними газами, и объясняется столкновениями между молекулами. Явление возрастания  $\tau$  связано с передачей возбужденной молекулой части избытка колебательной энергии невозбужденной молекуле при столкновении, в результате чего уменьшается вероятность безызлучательных переходов. Уменьшение  $\tau$  при увеличении концентрации паров – результат передачи энергии невозбужденными молекулами возбужденным, запас колебательной энергии которых оказался меньше равновесного при данной температуре. Очевиден рост вероятности безызлучательных переходов и падение длительности возбужденного состояния. Наблюдаемые изменения длительности свечения при разных частотах возбуждения связаны как с процессами самостабилизации (возрастание длительности свечения при увеличении упругости пара), так и с явлением самолабилизации (уменьшение длительности свечения при увеличении упругости пара). На этом основании предложен новый метод определения частоты инверсии (частоты, при которой происходит переход от процесса стабилизации к процессу лабилизации) без применения посторонних газов. Существенно, что процессы самостабилизации и самолабилизации проявляются при значительно меньших упругостях паров, чем в случае стабилизации и лабилизации посторонними газами. Поэтому метод определения частоты инверсии по изучению влияния собственной упругости паров на длительность свечения является более чувствительным [6].

Экспериментально установлено, что граничные концентрации молекул, при которых проявляются взаимодействия между ними, ниже, чем это до сих пор считалось на основании газокинетических соотношений. Определение критерия разреженности паров по газокинетическим формулам является приближенным и может привести к ошибкам. Его следует определять на основании флуорометрических измерений зависимости длительности свечения от концентрации молекул. Разреженными для флуоресцентных исследований с  $\tau$  в диапазоне  $0,1 \div 10$  нс следует считать пары с такой собственной концентрацией молекул, при которой еще не проявляются процессы самостабилизации и самолабилизации.

Ранее изучение процессов обмена колебательной энергией возбужденных молекул с молекулами посторонних газов производилось на основе ис-



следования зависимости квантового выхода флуоресценции от частоты возбуждающего излучения при учете столкновений возбужденных молекул с молекулами посторонних газов. Следует отметить, что для расчета количественных характеристик данного явления требуется обязательное знание длительности свечения для различных частот возбуждения. В работе [7] исследованы процессы передачи энергии при столкновениях возбужденных молекул с молекулами посторонних газов на основе непосредственного изучения влияния посторонних газов на спектральную зависимость длительности возбужденного состояния [7]. Детально проанализированы процессы передачи колебательной энергии при столкновениях молекул. На основании экспериментального материала по зависимостям  $\tau = f(\nu_{\text{в}})$  и  $\tau = f(z)$  рассчитаны основные параметры этих процессов: количество колебательной энергии  $\Delta E_1^*$ , передаваемой при столкновениях возбужденной молекулы с молекулой посторонних газов, и коэффициент аккомодации  $\alpha$ , определяемый отношением фактически передаваемого количества энергии при столкновениях к вычисленному. Произведено сопоставление вычисленных характеристик с данными, полученными на основании изучения зависимостей квантового выхода флуоресценции от частоты возбуждающего излучения и числа столкновений в секунду [4].

Остановимся на некоторых количественных характеристиках указанного явления. Численное значение коэффициента аккомодации  $\alpha$  определяется отношением фактически передаваемого количества энергии при столкновениях к вычисленному в предположении, что при столкновении устанавливается тепловое равновесие, т. е.

$$\alpha = \frac{\Delta E_1^*}{\Delta E_{\text{тем}}^*} = \frac{(C_{\text{кол}} + C')\Delta E_1^*}{C'\Delta E^*},$$

где  $C_{\text{кол}}$  и  $C'$  – теплоемкости паров исследуемых молекул и постороннего газа соответственно;  $\Delta E^*$  – дефицит или избыток колебательной энергии возбужденной молекулы по сравнению с ее равновесным значением;  $\Delta E_1^*$  – количество энергии, передаваемой при столкновении исследуемой молекулы с молекулой посторонних газов. При этом рассматривается передача энергии молекуле как целому без учета процесса ее перераспределения между различными степенями свободы.

Среднее количество колебательной энергии  $\Delta E_1^*$ , теряемой возбужденной молекулой при столкновении с молекулой посторонних газов (в случае избытка ее по сравнению с равновесным значением) или приобретаемой (в обратном случае), и коэффициент аккомодации  $\alpha$  для исследованных соединений приведены в таблице. Эффективная энергия возбуждения для различных частот  $E_{\text{эф}}^*$ , которая (особенно в случае 3,6-тетраметилдиаминофталимида) имеет значительные отличия от энергии возбуждающего кванта на длинноволновом участке поглощения, определена на основании результатов работы [4]. Значения колебательных теплоемкостей паров фталимидов и пентана для соответствующих температур взяты из [4]. Отрицательные значения  $\Delta E_1^*$  и  $\Delta E^*$  в таблице означают дефицит колебательной энергии воз-

Среднее количество колебательной энергии  $\Delta E_i^*$  (в  $\text{см}^{-1}$ ),  
передаваемое при столкновении возбужденной молекулы  
с молекулами пентана, и коэффициент аккомодации  $\alpha$

3,6-Диаминофталимид										
$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda_{11} = 380 \text{ нм}$ $E_{\text{п}}^* = 26\,320 \text{ см}^{-1}$ $\Delta E^* = 4820 \text{ см}^{-1}$		365 27 400 5900		350 28 570 7070		330 30 300 8800		320 31 250 9750	
	$\Delta E_i^*$	$\alpha$	$\Delta E_i^*$	$\alpha$	$\Delta E_i^*$	$\alpha$	$\Delta E_i^*$	$\alpha$	$\Delta E_i^*$	$\alpha$
265	300	0,13	350 (300)	0,13 (0,12)	440	0,14	600 (500)	0,15 (0,15)	760	0,17

3,6-Тетрамстилдиаминофталимид														
$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda_{11} = 520 \text{ нм}$ $E_{\text{п}}^* = -20\,400 \text{ см}^{-1}$ $\Delta E^* = -2540 \text{ см}^{-1}$		490 20 580 -2360		450 22 220 -720		436 22 940 0		420 23 810 870		405 24 690 1750		365 27 400 4460	
	$\Delta E_i^*$	$\alpha$	$\Delta E_i^*$	$\alpha$	$\Delta E_i^*$	$\alpha$	$\Delta E_i^*$	$\alpha$	$\Delta E_i^*$	$\alpha$	$\Delta E_i^*$	$\alpha$	$\Delta E_i^*$	$\alpha$
245 (243)	-615 (-135)	0,71 (0,18)	-436 (-100)	0,54 (0,13)	-110	0,45	0	-	195	0,66	500 (350)	0,84 (0,74)	1280 (1000)	0,85 (0,73)

бужденной молекулы относительно уровня, отвечающего тепловому равновесию молекул фталимида с окружающей средой, и, таким образом, указывают направление передачи энергии от молекулы постороннего газа к возбужденной молекуле; положительные значения, наоборот, – избыток колебательной энергии и, следовательно, обратное направление передачи энергии. В скобках даны значения  $\Delta E_i^*$  и  $\alpha$  для соответствующих температур и возбуждающего излучения из работы [4], которые получены по результатам изучения влияния посторонних газов на квантовый выход флуоресценции. Из таблицы следует, что, чем выше избыток или дефицит колебательной энергии  $\Delta E^*$  возбужденной молекулы по сравнению с ее равновесным значением, тем большее количество  $\Delta E_i^*$  теряется в результате акта столкновения с молекулой постороннего газа. Более того, чем выше избыток энергии возбужденной молекулы, тем эффективнее он теряется при столкновениях, на что указывает возрастание коэффициента аккомодации  $\alpha$ .

Перейдем теперь к сопоставлению полученных средних количеств колебательной энергии  $\Delta E_i^*$ , передаваемых при столкновениях возбужденной молекулы с молекулами пентана, и коэффициентов аккомодации  $\alpha$  с литературными данными [4]. Легко видеть, что в случае 3,6-диаминофталимида наблюдается их хорошее совпадение. В случае 3,6-тетраметилдиаминофталимида обнаруживается некоторое отличие результатов, которое наиболее выражено на длинноволновом участке возбуждения (520–490 нм). Если, по другим данным [4], наблюдается значительное отличие в величине колебательной энергии  $\Delta E_i^*$  и эффективности ее передачи в результате столкновения при возбуждении частотой  $\nu_b > \nu_{инв}$  и  $\nu_b < \nu_{инв}$ , то по результатам таблицы эффективность передачи энергии на обоих участках возбуждения различается не сильно. Подобные закономерности можно продолжить. Так, для частот возбуждения  $\nu_b > \nu_{инв}$  наблюдается хорошее совпадение значений  $\alpha$  и  $\Delta E_i^*$ . Для частот  $\nu_b < \nu_{инв}$  полученные величины коэффициентов аккомодации и средних количеств колебательной энергии несколько выше данных [4]. Эффективность передачи энергии в результате столкновений, как показывает таблица, при возбуждении частотами  $\nu_b < \nu_{инв}$  и  $\nu_b > \nu_{инв}$  для одинаковых интервалов  $\Delta\nu = |\nu_{инв} - \nu_b|$  различается не сильно. Этот экспериментальный материал по  $\alpha$  и  $\Delta E_i^*$  согласуется с общеизвестным фактом, что процессы стабилизации флуоресцирующих молекул растворителем осуществляются достаточно эффективно как в стоксовой, так и в антистоксовой областях спектра возбуждения. Поэтому при рассмотрении влияния посторонних газов на возбужденные молекулы (начальная стадия процесса в сравнении со стабилизацией растворителем) эффективность передачи колебательной энергии при столкновениях как при избытке ( $\nu_b > \nu_{инв}$ ), так и при дефиците ( $\nu_b < \nu_{инв}$ ) ее у возбужденной молекулы не должна различаться, что и подтверждается экспериментально. Тем самым утверждается подобная по эффективности картина обмена колебательной энергией между молекулами как в газообразной, так и в конденсированной фазах. В случае растворов, как известно, постоянство выхода и длительности свечения в широкой области возбуждения свидетельствует о высокой и, вероятно, одинаковой эф-

фективности обмена колебательной энергией как при стоксовом, так и при антистоксовом возбуждении.

Подводя итог, следует сказать, что в проводимых исследованиях в широком плане реализован флуорометрический метод изучения люминесценции молекул в газовой фазе, позволивший получить существенные результаты, обнаружить и изучить ряд новых явлений, не доступных для исследования другими методами. Следует также сделать общее замечание о значимости и важности флуорометрических исследований сложных молекул в газовой фазе. В 1980 г. за работы в области спектроскопии свободных сложных молекул группа советских ученых была удостоена Ленинской премии СССР. Все полученные и представленные в настоящем обзоре научные результаты и выводы подтвердили гипотезы и выводы лауреатов премии. Кроме того, нами был открыт ряд новых эффектов (явление самостабилизации и самостабилизации молекул в газовой фазе, флуорометрический критерий разреженности паров и др.). В числе ученых, удостоенных премии, был один из соавторов части наших исследований В. А. Толкачев [12, 13].

Значимость и практическая ценность полученных результатов и выводов при флуорометрическом изучении люминесценции молекул фталимидов подтвердилась в дальнейшем, в частности при поисках генерации вынужденного излучения в газовой фазе у производных фталимида. В то время в мире такая генерация в газовой фазе наблюдалась лишь для трех веществ в спектральной области 383–415 нм [14]. В работе [15] были впервые представлены результаты наблюдения генерации светового излучения в газовой среде для четырех производных фталимида (как метилированных, так и неметилированных соединений) в спектральной области 520–570 нм. Таким образом, был значительно расширен круг органических соединений, генерирующих вынужденное излучение в газовой фазе и спектральный диапазон получаемого лазерного излучения.

Изучение длительности возбужденных состояний сложных молекул в газовой фазе с привлечением поляризации флуоресценции позволяет исследовать процессы фотодиссоциации и, в частности, определять внутримолекулярные направления дипольных моментов переходов с поглощением и испусканием [16]. Вовлечение в анализ молекулярных систем в газовой фазе параметра поляризации свечения дает возможность определить важные характеристики динамики их вращательного движения [17]. Спектроскопические исследования с широким использованием факторов длительности свечения и поляризации, продолжающиеся в настоящее время, отвечают традициям научной школы, которую создал, развивал и поддерживал академик А. Н. Севченко [18].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пикулик Л. Г., Костко М. Я., Конев С. В., Черницкий Е. А. // Докл. АН БССР. 1966. Т. 10, № 6. С. 424–426.
2. Гладченко Л. Ф., Костко М. Я., Пикулик Л. Г., Севченко А. Н. // Докл. АН БССР. 1965. Т. 9, № 10. С. 647–650.
3. Конев С. В., Костко М. Я., Пикулик Л. Г., Черницкий Е. А. // Биофизика. 1966. Т. 11, № 6. С. 965–969.

4. Борисевич Н. А. Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе. Мн., 1967.
5. Пикулик Л. Г., Яковенко В. А., Костко М. Я. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1968. Т. 32, № 9. С. 1496–1499.
6. Яковенко В. А., Пикулик Л. Г., Костко М. Я. // ЖПС. 1969. Т. 10, № 6. С. 933–939.
7. Пикулик Л. Г., Севченко А. Н., Яковенко В. А., Костко М. Я. // ЖПС. 1970. Т. 12, № 4. С. 682–690.
8. Яковенко В. А., Пикулик Л. Г. // Оптика и спектроскопия. 1970. Т. 29, вып. 3. С. 482–487.
9. Яковенко В. А. // ЖПС. 1971. Т. 14, № 4. С. 693–697.
10. Яковенко В. А., Пикулик Л. Г. // ЖПС. 1971. Т. 15, № 6. С. 1035–1040.
11. Пикулик Л. Г., Яковенко В. А. // Изв. вузов, физика. 1973. № 4. С. 26–29.
12. Яковенко В. А., Пикулик Л. Г., Толкачев В. А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1972. Т. 36, № 5. С. 1061–1065.
13. Пикулик Л. Г., Толкачев В. А., Яковенко В. А. // Оптика и спектроскопия. 1973. Т. 34, № 2. С. 230–236.
14. Борисевич Н. А., Калоша И. И., Толкачев В. А. // Докл. АН СССР. Т. 218, № 1. 1974. С. 74–76.
15. Пикулик Л. Г., Яковенко В. А., Дасько А. Д. // ЖПС. 1975. Т. 23, № 3. С. 493–494.
16. Блохин А. П., Гелин М. Ф., Калоша И. И. и др. // ЖПС. 1999. Т. 66, № 1. С. 54–59.
17. Борисевич Н. А., Толкачев В. А., Блохин А. П., Поведайло В. А. // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук. 1998. № 4. С. 57–64.
18. Пикулик Л. Г., Чернявский В. А., Рудик К. И. // (См. наст. сб. С. 245).